

09.08.00

日 本 国 特 許 庁 10/031618
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

#6

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

REC'D 03 OCT 2000

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 3月22日

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-080153

出 願 人
Applicant (s):

吉富ファインケミカル株式会社

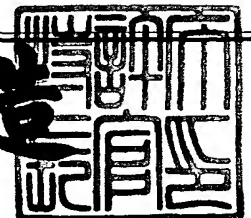
JP00/04888 4

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特 2000-3073551

【書類名】 特許願
【整理番号】 A4200
【提出日】 平成12年 3月22日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08F 30/06
C09D 5/16
A01N 55/08

【発明者】

【住所又は居所】 福岡県築上郡吉富町大字小祝9 5 5 番地 吉富ファイン
ケミカル株式会社 研究開発部 研究所内

【氏名】 吉丸 正哲

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号 吉富ファイン
ンケミカル株式会社 研究開発部 開発部内

【氏名】 渋谷 恵史

【特許出願人】

【識別番号】 396020464

【氏名又は名称】 吉富ファインケミカル株式会社

【代理人】

【識別番号】 100080791

【弁理士】

【氏名又は名称】 高島 一

【電話番号】 06-6227-1156

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成11年特許願第206799号

【出願日】 平成11年 7月21日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006965

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700841

【プルーフの要否】 要

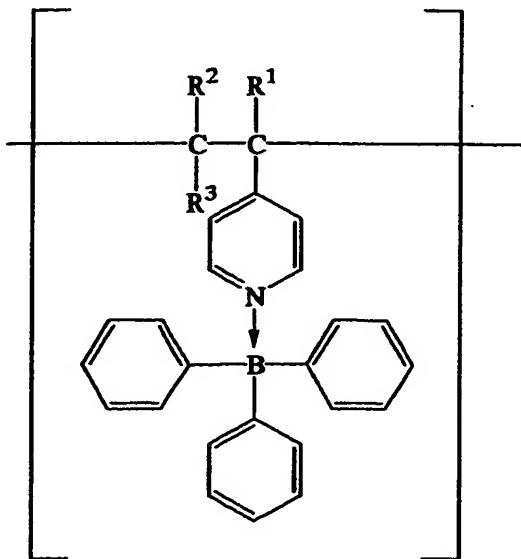
【書類名】 明細書

【発明の名称】 トリフェニルボロン含有ポリマーおよびそれを含む水棲汚損生物の付着による汚損防止剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式 (1) :

【化 1】



(1)

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一または異なって、水素原子または炭素数 1～4 のアルキル基を示す。)

で表される繰り返し単位を含む、トリフェニルボロン含有ポリマー。

【請求項 2】 重量平均分子量が 1, 0 0 0～1, 0 0 0, 0 0 0 である、請求項 1 記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

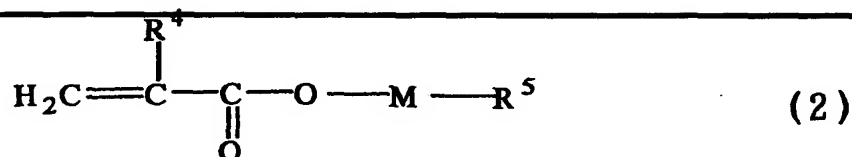
【請求項 3】 さらに、式 (1) で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和モノマー由来の単位を含む、請求項 1 記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

【請求項 4】 式 (1) で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和モノマー由来の単位が、アクリル酸金属塩またはメタアクリル酸金属塩由来の単位である、請求項 3 記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

【請求項 5】 金属が銅、亜鉛またはマグネシウムである、請求項 4 記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

【請求項 6】 アクリル酸金属塩またはメタアクリル酸金属塩由来の単位が、一般式 (2) :

【化 2】



(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基を示し；MはCu、ZnまたはMgを示し； R^5 は有機酸残基を示す。)

で表される重合性不飽和モノマー由来の単位である、請求項 4 記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

【請求項 7】 式 (1) で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和モノマー由来の単位が、アクリル酸亜鉛塩またはメタアクリル酸亜鉛塩由来の単位である、請求項 3 記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

【請求項 8】 請求項 1～7 のいずれかに記載のトリフェニルボロン含有ポリマーを含有する組成物。

【請求項 9】 請求項 1～7 のいずれかに記載のトリフェニルボロン含有ポリマーを含有する水棲汚損生物の付着による汚損防止剤。

【請求項 10】 請求項 1～7 のいずれかに記載のトリフェニルボロン含有ポリマーを含有する漁網防汚剤。

【請求項 11】 請求項 1～7 のいずれかに記載のトリフェニルボロン含有ポリマーを含有する水中防汚塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、トリフェニルボロン含有ポリマーおよびそれを含む水棲汚損生物の

付着による汚損防止剤に関する。さらに詳しくは、養殖用または定置用の漁網に水棲汚損生物が付着し、繁殖することを防止する漁網防汚剤、および船舶の船底、漁網に使用される浮き子やロープなどの資材、原子力および火力発電所の復水器冷却用水路などに水棲汚損生物が付着し、繁殖することを防止する水中防汚塗料（例えば船底防汚塗料）等の、水棲汚損生物の付着による汚損の防止剤（以下、汚損防止剤ともいう。）に関する。

【0002】

【従来の技術】

船舶の船底または養殖用もしくは定置用の漁網等に、ヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、貝類、管棲多毛類、海藻類、コケムシ、軟体動物類などの水棲生物が付着すると、船舶や漁網に大きな経済的損失を与えるので、これらの水棲生物は水棲汚損生物とも呼ばれる。例えば、漁網にフジツボ等が付着した場合、網の目を塞いで潮の流通を阻害し、水中酸素が不足して養殖魚を窒息死させたり、網目が塞がれて波浪抵抗が大きくなっているため台風時には網の破損等を引き起こすことがある。

【0003】

また、船底にこれらの水棲汚損生物が付着すると船の推進効率を低下させて燃費が上昇し経済的損失を被ることになる。そのため被汚損対象物の保守に努め経済的損失の低減を計るのに多大の労力と保守費用をかけているのが現状である。

【0004】

これまで水棲汚損生物の付着防止策として種々の研究や提案がなされてきた。実用的には一連の有機錫化合物の使用が有効であるが、有機錫化合物は概して毒性が強く、これらを含む商品を不用意に取り扱うと取扱者に障害をもたらす恐れがあるうえに、環境汚染につながる可能性もある。

【0005】

この様な理由から低公害性の漁網防汚剤、水中防汚塗料（船底防汚塗料など）などの水棲汚損生物の付着による汚損防止剤、すなわち水中防汚剤の出現が望まれている。

【0006】

たとえば、特公昭51-10849号公報にはベンゾチアゾール化合物を有効成分とする水中防汚塗料が、特開昭60-38306号公報、特開昭63-284275号公報および特公平1-11606号公報には、テトラアルキルチウムジスルフィッド化合物とその他の化合物とを組み合わせた種々の漁網防汚剤や防汚塗料組成物が、特公昭61-50984号公報には3-イソチアゾロン化合物を有効成分とする海洋構造物の汚染防止剤が、特公平1-20665号公報、

特公平2-24242号公報、特開昭53-9320号公報、特開平5-201804号公報、特開平6-100405号公報、特開平6-100408号公報などには、マレイミド化合物を有効成分とする水中防汚塗料が、それぞれ開示されている。

【0007】

しかし、これらの防汚剤は、いずれも、ヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物に対する付着防止効果が弱く、東北地方や北海道沿岸などの腔腸動物棲息海域では使用できなかった。さらに、フジツボやイガイなどの貝類やカサネカンザシなどの管棲多毛類が多く棲息する東海、西日本海域などでは従来の防汚剤ではその付着防止効果が弱く、これらの水棲汚損生物の付着を有効に防止することはできなかった。

【0008】

従来、亜酸化銅が貝類に対し有効である事が知られており、また銅ピリチオンなどの有機銅系の防汚剤が貝類と管棲多毛類に対し効果があることが確認されている。しかし、亜酸化銅は管棲多毛類や腔腸動物の付着防止には効果が弱く、また有機銅系の防汚剤は、塗料に混合すると塗料を増粘、ゲル化させることが多いので、塗料に混合し難いといった欠点があった。

【0009】

また、特開平8-295608号公報にはトリフェニルボロンアルキルアミン付加化合物を有効成分とする漁網防汚剤が、特開平8-295609号公報にはトリフェニルボロンオクタデシルアミン付加化合物を含有する溶液が、W098/33892号公報にはトリフェニルボロン含有アリルアミン型ポリマーが開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、腔腸動物、貝類、管棲多毛類などの水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を示す防汚成分、並びに当該防汚成分を含有する汚損防止剤を提供することを目的とする。

【0011】

さらに、他の防汚成分や塗料樹脂との混和性に優れ、且つバインダー（結着剤）としての機能も有しており、環境に与える悪影響が少ない防汚成分、並びに当該防汚成分を含有する汚損防止剤を提供することも合わせて目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記した従来の漁網防汚剤、水中防汚塗料などの汚損防止剤の諸欠点を克服するために、鋭意研究に努力した結果、環境汚染の恐れが少なく、水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を示す新規トリフェニルボロン含有ポリマーおよびこれを含有する汚損防止剤を発明した。すなわち、新規トリフェニルボロン含有ビニルピリジン型ポリマーおよびこれを含有する汚損防止剤が、ヒドロ虫、オベリアなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラなどの貝類、および、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類、あるいはその他の水棲汚損生物に対する優れた付着防止効果を示すことを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】

本発明のトリフェニルボロン含有ビニルピリジン型ポリマーは、トリフェニルボロン含有構成単位を含むものであり、同一分子内に塗膜形成能を有する樹脂部分を持つために、有効成分としてのみならずバインダーとしての機能を合わせて持たせることができ、他の塗料用樹脂との混和性もよく、しかも環境に与える悪影響がさらに少ないという特徴も持っている。

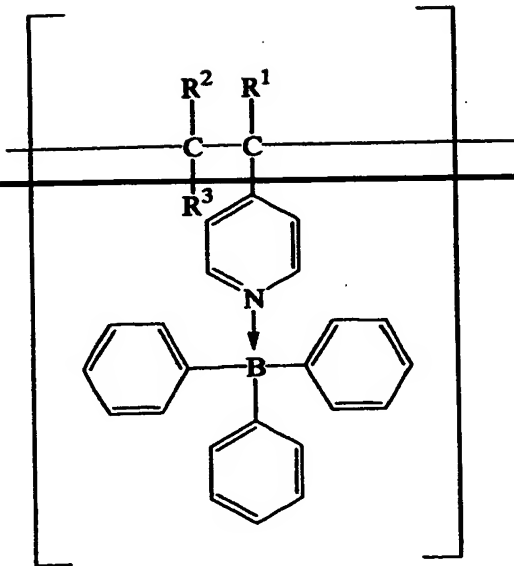
【0014】

すなわち、本発明は、

1) 式(1)：

【0015】

【化3】



(1)

【0016】

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ同一または異なって、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を示す。)

で表される繰り返し単位を含む、トリフェニルボロン含有ポリマー。

2) 重量平均分子量が1,000～1,000,000である、上記1)記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

3) さらに、式(1)で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和モノマー由来の単位を含む、上記1)記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

4) 式(1)で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和モノマー由来の単位が、アクリル酸金属塩またはメタアクリル酸金属塩由来の単位である、上記3)記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

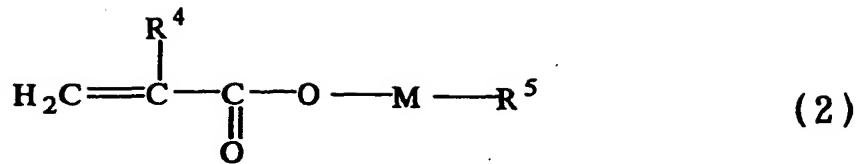
5) 金属が銅、亜鉛またはマグネシウムである、上記4)記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

6) アクリル酸金属塩またはメタアクリル酸金属塩由来の単位が、一般式(2)

:

【0017】

【化 4】



【0018】

(式中、 R^4 は水素原子またはメチル基を示し；MはCu、ZnまたはMgを示し； R^5 は有機酸残基を示す。)

で表される重合性不飽和モノマー由来の単位である、上記4)記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

7) 式(1)で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和モノマー由来の単位が、アクリル酸亜鉛塩またはメタアクリル酸亜鉛塩由来の単位である、上記3)記載のトリフェニルボロン含有ポリマー。

8) 上記1)～7)のいずれかに記載のトリフェニルボロン含有ポリマーを含有する組成物。

9) 上記1)～7)のいずれかに記載のトリフェニルボロン含有ポリマーを含有する水棲汚損生物の付着による汚損防止剤。

10) 上記1)～7)のいずれかに記載のトリフェニルボロン含有ポリマーを含有する漁網防汚剤。

11) 上記1)～7)のいずれかに記載のトリフェニルボロン含有ポリマーを有する水中防汚塗料。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

一般式(1)における R^1 、 R^2 および R^3 の炭素数1～4のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル等の直鎖または分岐鎖アルキル基が挙げられ、中でもメチルが好ましい。

【0020】

R^1 、 R^2 および R^3 としては、それぞれ水素原子、メチルが好ましい。

【0021】

一般式(2)における R^5 の有機酸残基とは、有機酸のカルボキシル基から水素原子を除いた残りをいい、有機酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、プロピオン酸、オクチル酸、バーサチック酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、パルミチン酸、モノクロロ酢酸、モノフルオロ酢酸等の置換基を有していてもよい炭素数1～18の飽和および不飽和脂肪族カルボン酸；安息香酸、 α -ナフトエ酸、 β -ナフトエ酸、ニトロ安息香酸、ニトロナフタレンカルボン酸、サリチル酸、クレソチン酸等の置換基を有していてもよい芳香族カルボン酸；2,4-ジクロロフェノキシ酢酸、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸等の置換基を有していてもよい芳香族脂肪族カルボン酸；キノリンカルボン酸等の複素環カルボン酸；ピルビン酸等が挙げられ、中でも、炭素数1～18の脂肪族カルボン酸残基が好ましい。

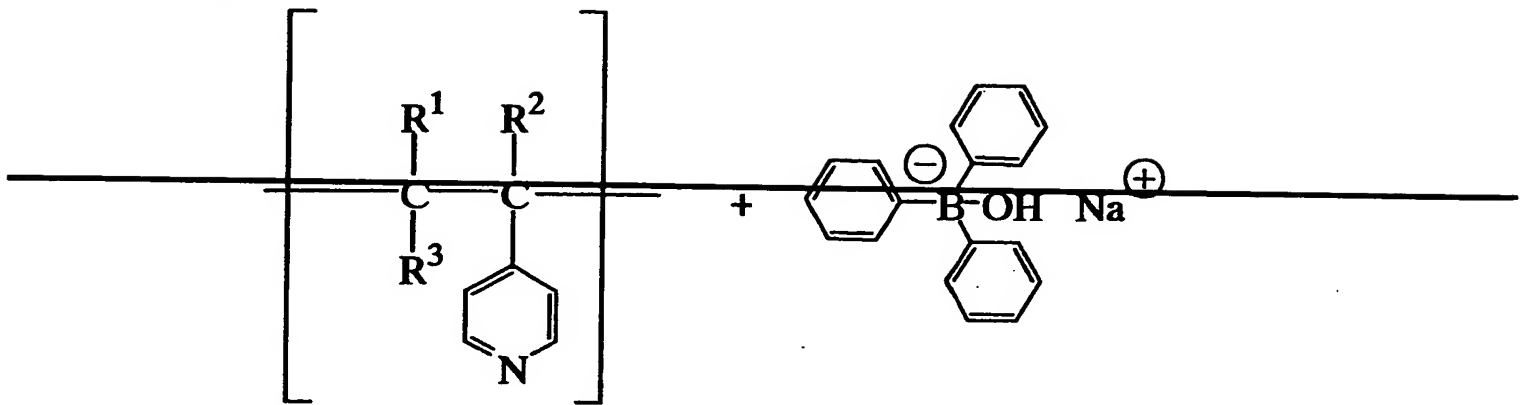
【0022】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーはビニルピリジン型ポリマーであり、たとえば下記の式に示す方法により合成することができる。

【0023】

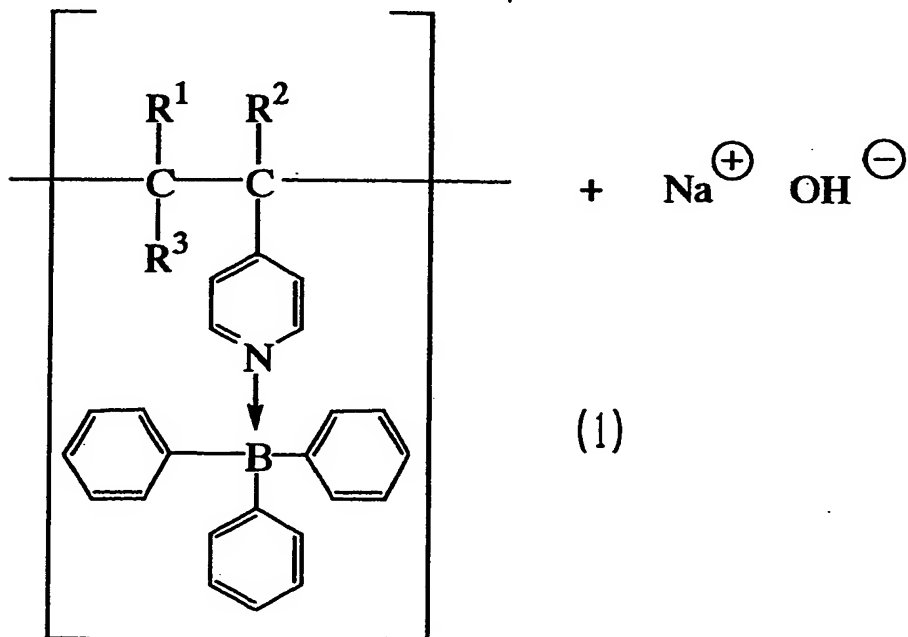
【化 5】

繰返し単位として



を含むポリマー

繰返し単位として



を含むポリマー

【0024】

(式中、各記号は前記と同義である。)

すなわち、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物の水溶液を、ビニルピリジン誘導体由来の単位を含むポリマー溶液に滴下し、目的物が不溶物として析出したならば、その不溶物を水洗した後、乾燥することにより得られる。また、目的物が溶解しているならば、分液した後、溶媒を減圧下において留去することにより得られる。

【0025】

ここでビニルピリジン誘導体としては、4-ビニルピリジン、4-(1-メチルビニル)ピリジン、4-(2-メチルビニル)ピリジン、4-(1,2-ジメチルビニル)ピリジン、4-(1-エチルビニル)ピリジン、4-(2-エチルビニル)ピリジン、4-(1-ブチルビニル)ピリジン等が挙げられる。

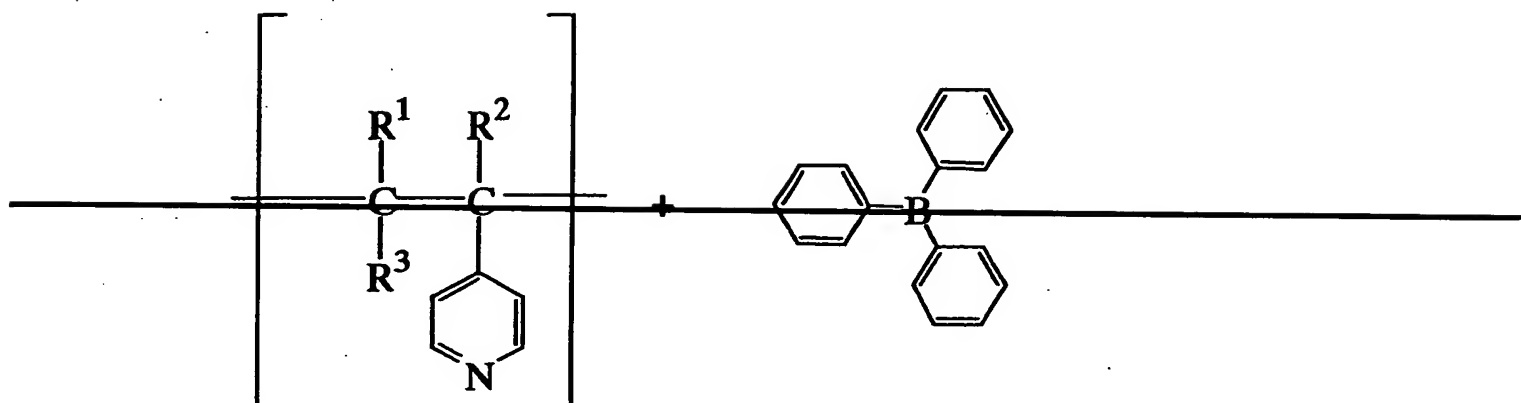
【0026】

また、以下の式に示す方法により、ビニルピリジン誘導体由来の単位を含むポリマーとトリフェニルボロンとを、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジメチルスルホキシド、n-ブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶媒中で反応させることにより、目的とするビニルピリジン型ポリマーであるトリフェニルボロン含有ポリマーを合成することができる。

【0027】

【化6】

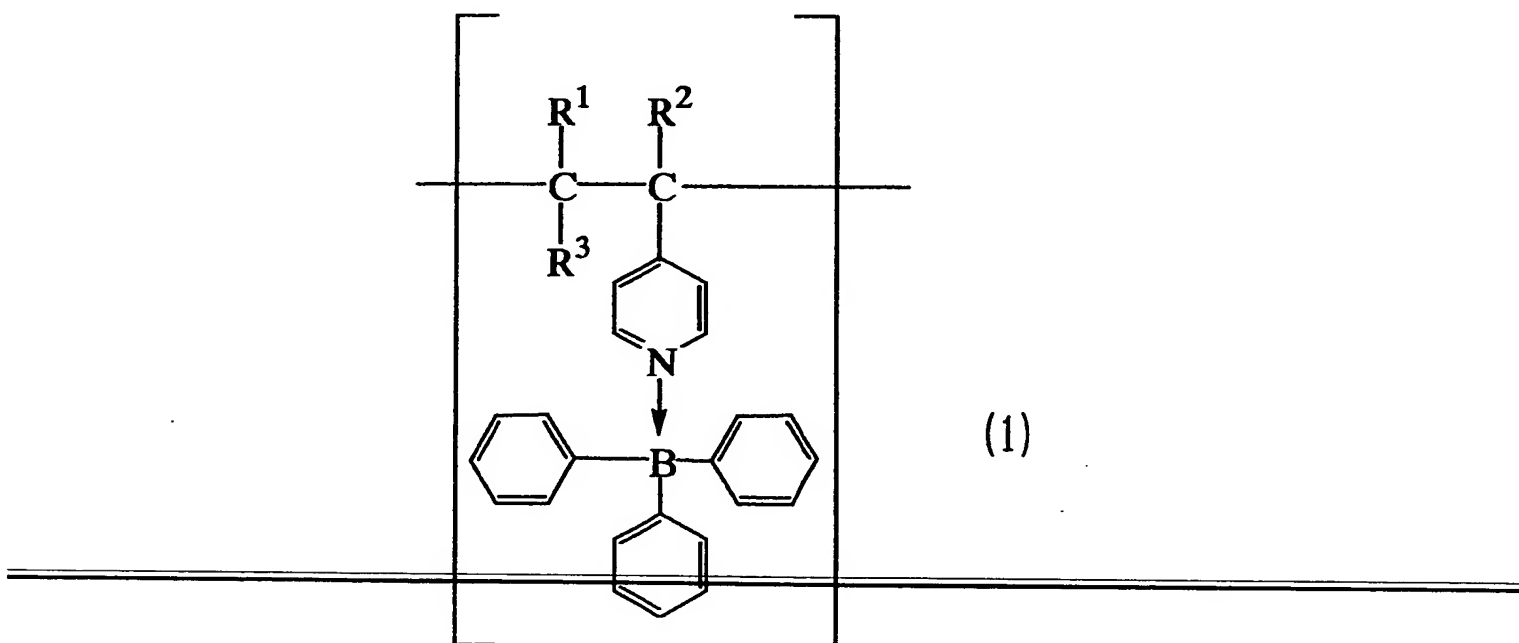
繰返し単位として



を含むポリマー



繰返し単位として



を含むポリマー

【0028】

(式中、各記号は前記と同義である。)

【0029】

ビニルピリジン誘導体由来の単位を含むポリマーと、トリフェニルボロンまたはその水酸化ナトリウム付加物との反応温度は、室温で良いが、必要に応じて100℃まで変化させることができる。また、反応時間は通常30分から24時間程度である。

【0030】

本発明で使用するトリフェニルボロンは市販品を用いてもよく、また三フッ化ホウ素とフェニルマグネシウムブロマイドを反応させることにより製造することもできる。

【0031】

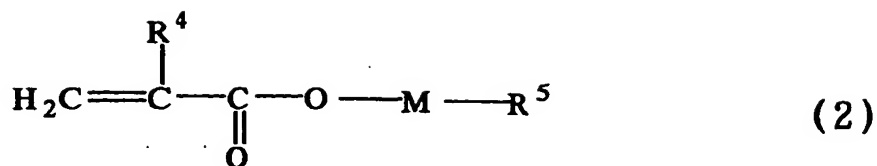
本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーは、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、コポリマーの場合は、式(1)で表される繰り返し単位以外の重合性不飽和モノマー由来の単位を含み、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー中のトリフェニルボロン含有量を調整することができる。従って、上記のビニルピリジン誘導体由来の単位を含むポリマーは、ホモポリマーでもコポリマーでもよく、コポリマーの場合は、前述のビニルピリジン誘導体と、当該ビニルピリジン誘導体以外の重合性不飽和モノマーとを共重合させて得られたものである。

【0032】

ビニルピリジン誘導体以外の重合性不飽和モノマーとしては、エチレン性不飽和モノマーが挙げられ、例えば、アクリル酸金属塩類およびメタアクリル酸金属塩類が挙げられ、ここで、金属としては銅、亜鉛またはマグネシウムが挙げられる。このようなアクリル酸金属塩類およびメタアクリル酸金属塩類としては、例えば、以下の一般式(2)：

【0033】

【化7】



【0034】

(式中、各記号は前記と同義である。)

で表される化合物が挙げられる。

【0035】

具体的には、以下の化合物が例示される：

アクリル酸亜鉛、安息香酸亜鉛アクリレート、プロピオン酸亜鉛アクリレート、オクチル酸亜鉛アクリレート、バーサチック酸亜鉛アクリレート、ステアリン酸亜鉛アクリレート、イソステアリン酸亜鉛アクリレート、パルミチン酸亜鉛アクリレート、クレソチン酸亜鉛アクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛アクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛アクリレート、モノクロロ酢酸亜鉛アクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛アクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛アクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛アクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛アクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛アクリレート、ピルビン酸亜鉛アクリレート等のアクリル酸亜鉛塩類；

【0036】

アクリル酸銅、安息香酸銅アクリレート、プロピオン酸銅アクリレート、オクチル酸銅アクリレート、バーサチック酸銅アクリレート、ステアリン酸銅アクリレート、イソステアリン酸銅アクリレート、パルミチン酸銅アクリレート、クレソチン酸銅アクリレート、 α -ナフトエ酸銅アクリレート、 β -ナフトエ酸銅アクリレート、モノクロロ酢酸銅アクリレート、モノフルオロ酢酸銅アクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸銅アクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸銅アクリレート、キノリンカルボン酸銅アクリレート、ニトロ安息香酸銅アクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅アクリレート、ピルビン酸

銅アクリレート等のアクリル酸銅塩類；

【0037】

アクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムアクリレート、プロピオン酸マグネシウムアクリレート、オクチル酸マグネシウムアクリレート、パーサチック酸マグネシウムアクリレート、ステアリン酸マグネシウムアクリレート、イソステアリン酸マグネシウムアクリレート、パルミチン酸マグネシウムアクリレート、クレソチン酸マグネシウムアクリレート、 α -ナフトエ酸マグネシウムアクリレート、 β -ナフトエ酸マグネシウムアクリレート、モノクロロ酢酸マグネシウムアクリレート、モノフルオロ酢酸マグネシウムアクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウムアクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウムアクリレート、キノリンカルボン酸マグネシウムアクリレート、ニトロ安息香酸マグネシウムアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウムアクリレート、ピルビン酸マグネシウムアクリレート等のアクリル酸マグネシウム塩類；

【0038】

メタアクリル酸亜鉛、安息香酸亜鉛メタアクリレート、プロピオン酸亜鉛メタアクリレート、オクチル酸亜鉛メタアクリレート、パーサチック酸亜鉛メタアクリレート、ステアリン酸亜鉛メタアクリレート、イソステアリン酸亜鉛メタアクリレート、パルミチン酸亜鉛メタアクリレート、クレソチン酸亜鉛メタアクリレート、 α -ナフトエ酸亜鉛メタアクリレート、 β -ナフトエ酸亜鉛メタアクリレート、モノクロロ酢酸亜鉛メタアクリレート、モノフルオロ酢酸亜鉛メタアクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸亜鉛メタアクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸亜鉛メタアクリレート、キノリンカルボン酸亜鉛メタアクリレート、ニトロ安息香酸亜鉛メタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸亜鉛メタアクリレート、ピルビン酸亜鉛メタアクリレート等のメタアクリル酸亜鉛塩類；

【0039】

メタアクリル酸銅、安息香酸銅メタアクリレート、プロピオン酸銅メタアクリレート、オクチル酸銅メタアクリレート、パーサチック酸銅メタアクリレート、

ステアリン酸銅メタアクリレート、イソステアリン酸銅メタアクリレート、パルミチン酸銅メタアクリレート、クレソチン酸銅メタアクリレート、 α -ナフトエ酸銅メタアクリレート、 β -ナフトエ酸銅メタアクリレート、モノクロロ酢酸銅メタアクリレート、モノフルオロ酢酸銅メタアクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸銅メタアクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸銅メタアクリレート、キノリンカルボン酸銅メタアクリレート、ニトロ安息香酸銅メタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸銅メタアクリレート、ピルビン酸銅メタアクリレートのメタアクリル酸銅塩類；

【0040】

メタアクリル酸マグネシウム、安息香酸マグネシウムメタアクリレート、プロピオン酸マグネシウムメタアクリレート、オクチル酸マグネシウムメタアクリレート、パーサチック酸マグネシウムメタアクリレート、ステアリン酸マグネシウムメタアクリレート、イソステアリン酸マグネシウムメタアクリレート、パルミチン酸マグネシウムメタアクリレート、クレソチン酸マグネシウムメタアクリレート、 α -ナフトエ酸マグネシウムメタアクリレート、 β -ナフトエ酸マグネシウムメタアクリレート、モノクロロ酢酸マグネシウムメタアクリレート、モノフルオロ酢酸マグネシウムメタアクリレート、2,4-ジクロロフェノキシ酢酸マグネシウムメタアクリレート、2,4,5-トリクロロフェノキシ酢酸マグネシウムメタアクリレート、キノリンカルボン酸マグネシウムメタアクリレート、ニトロ安息香酸マグネシウムメタアクリレート、ニトロナフタレンカルボン酸マグネシウムメタアクリレート、ピルビン酸マグネシウムメタアクリレートのメタアクリル酸マグネシウム塩類；

【0041】

上記一般式(2)で表される重合性不飽和モノマーの中でも、アクリル酸亜鉛塩類、メタアクリル酸亜鉛塩類が好ましい。

【0042】

上記のアクリル酸金属塩およびメタアクリル酸金属塩の他に、エチレン、プロピレン、ブタジエン、イソブレン、スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、インデン、アクリロニトリル、アクロレイン、クマロン、テトラフルオロエ

チレン、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、ビニルピロリドン、ビニルクロライド、ビニリデンクロライド、ビニルアミン、アリルアミン、ビニルホルマール、ビニルホルムアミド、ビニルアルコール、アリルアルコール、ビニルアセテート、ビニルケトン類、ビニルエーテル類、アクリル酸エステル類、アクリルアミド、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド、シアノアクリル酸エステル類なども挙げられる。

【0043】

さらには、以下のアクリル酸シリルエステルやメタクリル酸シリルエステル類も挙げられる。

トリメチルシリルアクリレート、トリエチルシリルアクリレート、トリーn-プロピルシリルアクリレート、トリイソプロピルシリルアクリレート、トリーn-ブチルシリルアクリレート、トリイソブチルシリルアクリレート、トリフェニルシリルアクリレート、ジメチルブチルシリルアクリレート、ジメチルヘキシルシリルアクリレート、ジメチルオクチルシリルアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジメチルフェニルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート、メチルジブチルシリルアクリレート、エチルジブチルシリルアクリレート、ジブチルシクロヘキシルシリルアクリレート、ジブチルフェニルシリルアクリレート等のアクリル酸シリルエステル類；

【0044】

トリメチルシリルメタアクリレート、トリエチルシリルメタアクリレート、トリーn-プロピルシリルメタアクリレート、トリイソプロピルシリルメタアクリレート、トリーn-ブチルシリルメタアクリレート、トリイソブチルシリルメタアクリレート、トリフェニルシリルメタアクリレート、ジメチルブチルシリルメタアクリレート、ジメチルヘキシルシリルメタアクリレート、ジメチルオクチルシリルメタアクリレート、ジメチルシクロヘキシルシリルメタアクリレート、ジメチルフェニルシリルメタアクリレート、ジブチルフェニルシリルメタアクリレート、メチルジブチルシリルメタアクリレート、エチルジブチルシリルメタアクリレート、ジブチルシクロヘキシルシリルメタアクリレート、ジブチルフェニルシリルメタアクリレート等のメタクリル酸シリルエステル類。

【0045】

上記の重合性不飽和モノマー由来の単位の含有量は、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー中、好ましくは0～99重量%、より好ましくは5～95重量%である。当該含有量が99重量%を超えると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、好ましくない。

【0046】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーの重量平均分子量は、好ましくは1,000～1,000,000であり、より好ましくは3,000～500,000である。当該分子量が1,000未満であると形成される塗膜が脆弱となり、逆に1,000,000を超えると重合体溶液の粘度が増し、その取り扱いが困難となり、好ましくない。

【0047】

また、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー中の、式(1)で表される繰り返し単位の含有量は、好ましくは0.03～99.9重量%、より好ましくは1.0～99.9重量%、さらに好ましくは5～95重量%、特に好ましくは5～70重量%である。当該含有量が0.03重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。

【0048】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー中の、トリフェニルボロンの含有量は、好ましくは0.02～70重量%、より好ましくは0.5～70重量%、さらに好ましくは3～65重量%、特に好ましくは3～50重量%である。当該含有量が0.02重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足するため、好ましくない。なお、当該含有量が70重量%を超えることはあり得ない。

【0049】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーは、通常の方法により汚損防止剤、例えば漁網防汚剤、水中防汚塗料（たとえば船底防汚塗料）などに調製することができる。

【0050】

A. 漁網防汚剤

本発明の漁網防汚剤は、低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；およびその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す。

【0051】

本発明の漁網防汚剤は、トリフェニルボロン含有ポリマーを有機溶剤で分散または溶解させることにより調製される。本発明の漁網防汚剤中、トリフェニルボロン含有ポリマーの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1～50重量%、より好ましくは3～25重量%である。当該含有量が1重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、逆に50重量%を超えると漁網防汚剤の粘度が大きくなり、取り扱いが困難となり、好ましくない。

【0052】

本発明の漁網防汚剤に使用される有機溶剤としては、芳香族化合物系有機溶剤、ケトン化合物系有機溶剤、脂肪族化合物系有機溶剤等が挙げられるが、より具体的には、例えば、キシレン、トルエン、プソイドクメン、ジエチルベンゼン、トリエチルベンゼン、メシチレン、ソルベントナフサ、ブタノール、イソプロパノール、メチルイソブチルケトン、ヘキサン等が挙げられる。またこれらの溶剤は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

【0053】

また、必要に応じて、アクリル樹脂、合成ゴム、ロジン樹脂、シリコン系樹脂、ポリブテン樹脂、塩化ゴム樹脂、塩化ビニル樹脂、アルキッド樹脂、クマロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、エポキシ系樹脂等の各種樹脂を配合してもよい。これらの樹脂は単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

【0054】

本発明におけるトリフェニルボロン含有ポリマーを漁網防汚剤として使用する場合、当該ポリマーだけでも水棲汚損生物に対する付着防止効果を発揮するが、

シリコンオイル、溶出調整剤、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー以外の防汚成分等を配合することにより、より優れた付着防止効果を発揮できる。

【0055】

本発明の漁網防汚剤で使用されるシリコンオイルとしては、例えば、ジメチルシリコンオイル、メチル水素シリコンオイル、（高級）脂肪酸変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、アミノ変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等が挙げられ、中でも、ポリエーテル変性シリコンオイル、高級脂肪酸変性シリコンオイル等が好ましい。これらは単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。これらのシリコンオイルの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、漁網防汚剤中、好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは0.5～25重量%である。当該含有量が0.1重量%未満であるとその併用効果は望めず、逆に50重量%を超えると塗膜物性を低下させ、好ましくない。

【0056】

本発明の漁網防汚剤で使用される、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー以外の防汚成分としては、例えば、公知の防汚成分が挙げられ、具体的には、1,3-ジシアノテトラクロロベンゼン、2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1,3,5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅(CuSCN)、N,N-ジメチルジクロロフェニル尿素、4,5-ジクロロ-2-n-オクチル-3-イソチアゾロン、N-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2,3,5,6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2,4,5,6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス(ジメチルジチオカルバモイル)ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ピリジン-トリフェニルボロン、トリフェニルボロン-アルキル(炭素数3～30)アミン(例えば、トリフェニルボロン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボロン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボロン-n-オ

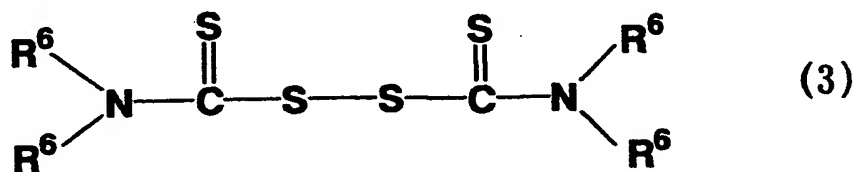
クチルアミン等)、トリフェニルボロン-ロジンアミン、ロダン銅、水酸化銅、ナフテン酸銅、マンガニ-ズエチレンビスジチオカーバメイト、ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、N, N'-ジメチル-N'-フェニル-(N-フルオロジクロロメチルチオ)スルフィド、3-ヨード-2-プロピニルブチルカーバメイト、ジヨードメチルパラトリルスルファン、2-(4-チアゾリル)-ベンゾイミダゾール等や、その他の非錫系防汚化合物が挙げられる。

【0057】

また、一般式(3)：

【0058】

【化8】



【0059】

(式中、 R^6 は各々同一または異なって炭素数1~4のアルキル基を示す。)で表されるテトラアルキルチウラムジスルフィッド類も挙げられる。一般式(3)における R^6 の炭素数1~4のアルキル基としては、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、ブチル等の直鎖または分岐鎖のものが挙げられ、中でもエチル、ブチルが好ましい。

【0060】

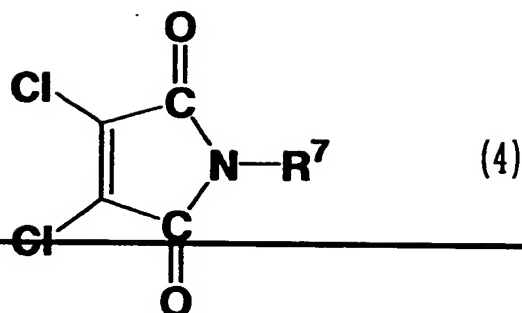
一般式(3)で表されるテトラアルキルチウラムジスルフィッド類の具体例としては、テトラメチルチウラムジスルフィッド、テトラエチルチウラムジスルフィッド、テトライソプロピルチウラムジスルフィッド、テトラ-n-ブチルチウラムジスルフィッド等が挙げられる。

【0061】

また、一般式(4)：

【0062】

【化9】



【0063】

(式中、 R^7 は水素原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、アルキル置換フェニル基、ハロゲン置換フェニル基、ベンジル基、アルキル置換ベンジル基またはハロゲン置換ベンジル基を示す。)で表される2, 3-ジクロロマレイミド類も挙げられる。

【0064】

一般式(4)における R^7 のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、オクチル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、オクタデシル等の炭素数1~18の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル、ジクロロエチル、トリクロロエチル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル等が挙げられる。アルキル置換フェニル基としては、ジメチルフェニル、ジエチルフェニル、トリメチルフェニル、メチルエチルフェニル等が挙げられる。ハロゲン置換フェニル基としては、ジクロロフェニル等が挙げられる。アルキル置換ベンジル基としては、メチルベンジル、ジメチルベンジル、ジエチルベンジル、 α -メチルベンジル等が挙げられる。ハロゲン置換ベンジル基としては、クロロベンジル、ジクロロベンジル等が挙げられる。 R^7 としては、エチル、ブチル、ジエチルフェニル、メチルエチルフェニル、ベンジルが好ましい。

【0065】

一般式(4)で表される2, 3-ジクロロマレイミド類の具体例としては、例えば、2, 3-ジクロロ-N-エチルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-イソ

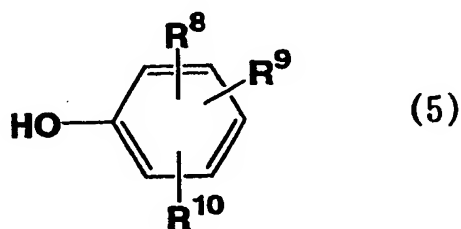
プロピルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-n-ブチルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-第3級ブチルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-n-オクチルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-シクロヘキシルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-ベンジルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2-クロロベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(4-クロロベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2-メチルベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 4-ジメチルベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(3, 4-ジメチルベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N- α -メチルベンジルマレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 4-ジクロロベンジル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2-エチル-6-メチルフェニル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 6-ジメチルフェニル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 6-ジエチルフェニル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 4-ジエチルフェニル)マレイミド、2, 3-ジクロロ-N-(2, 4, 6-トリメチルフェニル)マレイミド等が挙げられる。

【0066】

また、一般式(5)：

【0067】

【化10】



【0068】

(式中、 R^8 、 R^9 および R^{10} は各々同一または異なって、水素原子、アルキル基、ハロゲン置換アルキル基、シクロアルキル基、フェニル基、ハロゲン原子、アルコキシ基、カルボキシ基、アルケニル基またはアラルキル基を示す。)により表されるフェノール類も挙げられる。

【0069】

一般式(5)において、 R^8 、 R^9 および R^{10} のアルキル基としては、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、ノニル等の炭素数1～9の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。ハロゲン置換アルキル基としては、ジクロロメチル、ジクロロエチル、トリクロロエチル等が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロヘキシル等が挙げられる。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子およびヨウ素原子が挙げられる。アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ等の炭素数1～4の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アルケニル基としては、ビニル、アリル、イソプロペニル等の炭素数2～4の直鎖または分岐鎖のものが挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル、クミル等の炭素数7～9のものが挙げられる。 R^8 、 R^9 および R^{10} としては水素原子、フッ素原子、塩素原子、メチル、エチル、*t*-ブチル、ノニル、ビニルが好ましい。

【0070】

一般式(5)で表されるフェノール類の具体例としては、例えば、ノニルフェノール、クミルフェノール、4, 6-ジ第3級ブチル-*m*-クレゾール、1-シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2, 6-ジ第3級ブチル-*p*-クレゾール、2-フェニルフェノール、2-ブチル-6-エチル-4-イソプロピルフェノール、シクロヘキシル-5-メチルフェノール、2-ブロモ-6-クロロ-4-ジクロロメチルフェノール、2-フルオロ-4-ヨード-3-トリクロロエチルフェノール、3-ヒドロキシ-5-メトキシ安息香酸、4-エトキシ-2-ビニルフェノール等が挙げられる。

【0071】

上記の本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー以外の防汚成分の中でも、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)亜鉛、ビス(2-ピリジルチオ-1-オキシド)銅、2-第3級ブチルアミノ-4-シクロプロピルアミノ-6-メチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、亜酸化銅、チオシアン酸銅($CuSCN$)、*N*, *N*-ジメチルジクロロフェニル尿素、4, 5-ジクロロ-2-*n*-オクチル-3-イソチアゾロン、*N*-(フルオロジクロロメチルチオ)フタルイミド、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-(メチルスルホニル)ピリジン、2, 4, 5,

6-テトラクロロイソフタロニトリル、ジメチルジチオカーバメイト亜鉛塩、ビス（ジメチルジチオカルバモイル）ジンクエチレンビスジチオカーバメイト、ピリジーントリフェニルボロン、トリフェニルボロン-アルキル（炭素数3～30）アミン（例えば、トリフェニルボロン-n-オクタデシルアミン、トリフェニルボロン-n-ヘキサデシルアミン、トリフェニルボロン-n-オクチルアミン等）、トリフェニルボロン-ロジンアミン、ロダン銅、テトラエチルチウラムジスルフィッドが好ましい。

【0072】

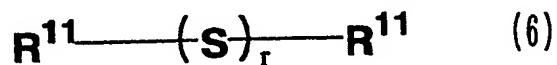
本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー以外の防汚成分は単独で使用してもよく、また2種以上併用してもよい。また、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー以外の防汚成分と本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーとの重量比は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1：50～50：1、より好ましくは1：25～25：1、特に好ましくは1：10～10：1の範囲である。上記の防汚成分が上記範囲より多いと塗膜物性を低下させ、逆に少ないとその併用効果が望めず、好ましくない。

【0073】

本発明の漁網防汚剤で使用される溶出調整剤としては、一般式（6）：

【0074】

【化11】



【0075】

（式中、 R^{11} は、各々同一または異なって炭素数1～20のアルキル基を示し、 r は2～10の整数を示す。）で表されるジアルキルポリスルフィッド類が挙げられる。

【0076】

一般式（6）において、 R^{11} で示される炭素数1～20のアルキル基としては、エチル、プロピル、t-ブチル、t-アミル、t-ノニル、t-ドデシル、ノ

ナデシル等の炭素数 2～19 の直鎖または分岐鎖のものが好ましい。r としては 3～8 が好ましい。

【0077】

一般式 (6) で表されるジアルキルポリスルフィッド類の具体例としては、例えば、ジエチルペンタスルフィッド、ジプロピルテトラスルフィッド、ジ第 3 級ブチルジスルフィッド、ジ第 3 級ブチルテトラスルフィッド、ジ第 3 級アミルテトラスルフィッド、ジ第 3 級ノニルペンタスルフィッド、ジ第 3 級オクチルペンタスルフィッド、ジ第 3 級ドデシルペンタスルフィッド、ジノナデシルテトラスルフィッド等が挙げられる。

【0078】

また、平均分子量が 200～1,000 のポリブテン、パラフィン類、ワセリンも溶出調整剤として使用できる。

【0079】

平均分子量が 200～1,000 のポリブテンとしては、例えば、日本石油（株）製の LV-5、LV-10、LV-25、LV-50、LV-100、HV-15、HV-35、HV-50、HV-100、HV-300 等が挙げられる。パラフィン類としては、例えば、流動パラフィン、パラフィンワックス、塩化パラフィン等が挙げられる。ワセリンとしては、白色ワセリン、黄色ワセリン等が挙げられる。

【0080】

上記の溶出調整剤の中でも、ジ第 3 級ノニルペンタスルフィッド、ジ第 3 級オクチルペンタスルフィッド、ポリブテン、流動パラフィン、白色ワセリン、黄色ワセリンが好ましい。

【0081】

上記の溶出調整剤は単独で使用しても、または 2 種以上混合して使用してもよい。上記の溶出調整剤の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、漁網防汚剤中、好ましくは 1～30 重量%、より好ましくは 3～20 重量%、特に好ましくは 5～10 重量%である。当該含有量が 1 重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に 30 重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない

【0082】

B. 水中防汚塗料

本発明の水中防汚塗料は、低毒性で安全性が高く、かつ長期にわたってヒドロ虫、オベリア等の腔腸動物；フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラ等の貝類；カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイ等の管棲多毛類；およびその他の水棲汚損生物に対して優れた付着防止効果を示す。

【0083】

本発明の水中防汚塗料は、トリフェニルボロン含有ポリマーを水溶性樹脂または非水溶性樹脂に配合し、ペイントコンディショナー、ホモミキサー等を用いて混合分散することにより調製される。その他塗料に一般的に用いられる成分、溶剤（キシレン、メチルイソブチルケトン、n-ブタノール、酢酸ブチル等）、顔料（ベンガラ、酸化チタン、酸化亜鉛等）、可塑剤、充填剤（タルク、微粉シリカ等）、硬化促進剤等の添加剤を必要に応じて配合することもできる。

【0084】

本発明の水中防汚塗料中、トリフェニルボロン含有ポリマーの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1重量%～80重量%、より好ましくは3重量%～40重量%である。当該含有量が1重量%未満であると水棲汚損生物に対する付着防止効果が不足し、逆に80重量%を超えると塗料の粘度が大きくなり、取り扱いが困難となり好ましくない。

【0085】

本発明におけるトリフェニルボロン含有ポリマーを水中防汚塗料として使用する場合、当該ポリマーだけでも水棲汚損生物に対する付着防止効果を発揮するが、シリコンオイル、溶出調整剤、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー以外の防汚成分等を配合することにより、より優れた付着防止効果を発揮できる。

シリコンオイル、溶出調整剤、本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー以外の防汚成分等は、漁網防汚剤の説明において記載したようなものが挙げられる。また、必要に応じて、漁網防汚剤の説明において記載したような各種樹脂も配合してもよい。

【 0 0 8 6 】

シリコンオイルの含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、水中防汚塗料中、好ましくは0.1～50重量%、より好ましくは0.5～25重量%である。当該含有量が0.1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に50重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

【 0 0 8 7 】

本発明のトリフェニルボロン含有ポリマー以外の防汚成分と本発明のトリフェニルボロン含有ポリマーとの重量比は、その適用環境によって任意に変更できるが、好ましくは1:50～50:1、より好ましくは1:25～25:1、特に好ましくは1:10～10:1の範囲である。上記の防汚成分が上記範囲より多いと塗膜特性を低下させ、逆に少ないとその併用効果が望めず、好ましくない。

【 0 0 8 8 】

溶出調整剤の含有量は、その適用環境によって任意に変更できるが、水中防汚塗料中、好ましくは1～30重量%、より好ましくは3～20重量%、特に好ましくは5～10重量%である。当該含有量が1重量%未満であるとその併用効果が望めず、逆に30重量%を超えると塗膜特性を低下させ、好ましくない。

【 0 0 8 9 】

【実施例】

以下に実施例、比較例および試験例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の配合は重量%を示す。

実施例 1

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた300mLの四つ口フラスコに、ポリ4-ビニルピリジン（アルドリッチ社の試薬、分子量約6万）5.3gをメタノール50gに溶解して攪拌を開始した。系内を50℃に昇温し、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社の試薬；9%水溶液）157gを、滴下ロートから約1時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で1時間攪拌した。溶媒を減圧下に留去し、水を加えて析出した粘稠不溶物を濾取し、水洗後乾燥すると、淡黄白色のポリマー物質14g

が得られた。

得られた化合物をIR（赤外線）スペクトルにて分析した結果、目的物であることが確認された。そのIR（赤外線）スペクトルを図1に示す。また、ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって重量平均分子量を測定したところ、約198,000であった。

【0090】

実施例2

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた300mLの四つ口フラスコに、4-ビニルピリジン-ブチルメタアクリレート共重合体（アルドリッチ社の試薬；ブチルメタアクリレート含有率10重量%）5.3gをメタノール50gに溶解して仕込み、攪拌を開始した。系内を50℃に昇温し、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社の試薬；9%水溶液）142gを、滴下ロートから約1時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で1時間攪拌した。溶媒を減圧下にて留去し、水を加えて析出した粘稠不溶物を濾取し、水洗した後、乾燥すると、淡黄白色のポリマー物質12.3gを得た。

【0091】

実施例3

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた300mLの四つ口フラスコに、4-ビニルピリジン-ブチルメタアクリレート共重合体（4-ビニルピリジン含有率10重量%）の49重量%キシレン溶液28.3gを仕込み、攪拌を開始した。系内を50℃に昇温し、トリフェニルボロンの水酸化ナトリウム付加物水溶液（東京化成株式会社の試薬；9%水溶液）37.0gを、滴下ロートから30時間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間攪拌した。分液ロートに移して静置した後、水層を分液し、さらに水を加えてキシレン層を洗浄した。分液水層がアルカリ性を示さなくなるまで繰り返した後、溶媒を減圧下にて留去すると、淡黄褐色樹脂状物15.5gを得た。ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって重量平均分子量を測定したところ、約14万であった。

【0092】

実施例 4

メカニカルスターラー、冷却管、滴下ロート、温度計を取り付けた300mLの四つ口フラスコに、4-ビニルピリジン-メタクリル酸亜鉛共重合体（4-ビニルピリジン含有率5重量%）の45重量%キシレン溶液46.7gを仕込み、攪拌を開始した。系内を50℃に昇温し、トリフェニルボロン（アルドリッチ社の試薬）2.5gを少しずつ添加した。添加終了後、同温度で2時間攪拌した。溶媒を減圧下にて留去すると、淡黄褐色樹脂状物21.0gを得た。ゲル透過クロマトグラフィー（GPC）によって重量平均分子量を測定したところ、約3,000であった。

【0093】

以下の実施例5～8および比較例1～2において漁網防汚剤を調製した。なお、使用したポリブテンはLV-50（日本石油化学（株）製）、アクリル樹脂（50%キシレン液）はLR-155（三菱レイヨン（株）製）である。

【0094】

実施例 5

以下に示した量の各成分を混合して漁網防汚剤を調製した。

実施例1により合成したポリマー物質	10%
アクリル樹脂（50%キシレン溶液）	20%
キシレン	70%

【0095】

実施例 6

以下に示した量の各成分を混合して漁網防汚剤を調製した。

実施例2により合成したポリマー物質	10%
アクリル樹脂（50%キシレン溶液）	20%
キシレン	70%

【0096】

実施例 7

以下に示した量の各成分を混合して漁網防汚剤を調製した。

実施例 3 により合成したポリマー物質	30%
キシレン	70%

【0097】

実施例 8

以下に示した量の各成分を混合して漁網防汚剤を調製した。

実施例 4 により合成したポリマー物質	30%
キシレン	70%

【0098】

比較例 1

以下に示した量の各成分を混合し漁網防汚剤を調製した。

テトラエチルチウラムジスルフィッド	10%
ポリブテン	5%
黄色ワセリン	5%
アクリル樹脂 (50%キシレン溶液)	20%
キシレン	60%

【0099】

比較例 2

以下に示した量の各成分を混合して漁網防汚剤を調製した。

ピリジンートリフェニルボラン	10%
ポリブテン	5%
黄色ワセリン	5%
アクリル樹脂 (50%キシレン溶液)	20%
キシレン	60%

【0100】

試験例 1

本発明の実施例 5～8 および比較例 1、2 に示した漁網防汚剤を、それぞれポリエチレン製無結節網 (6 節、400 デニール/60 本) に浸漬塗布して風乾した後、平成 10 年 4 月から 6 ヶ月間、高知県宿毛市沖の海面下約 1.5 m に浸海保持した。6 カ月後に引き上げて次に示す基準により網の汚損状況を評価した

。結果を表1に示す。

【0101】

網の汚損状況の評価基準

A：漁網の汚損面積0%。水棲汚損生物の付着なし。

B：漁網の汚損面積0～10%。わずかに水棲汚損生物の付着があるが、実用上差し支えない。

C：漁網の汚損面積10～50%。水棲汚損生物の付着が多く、漁網として使用できない場合がある。

D：漁網の汚損面積50%以上。著しく多量に水棲汚損生物が付着し、もはや漁網として使用できない。

【0102】

【表1】

	1ヶ月	2ヶ月	3ヶ月	4ヶ月	5ヶ月	6ヶ月
実施例5	A	A	A	A	B	B
実施例6	A	A	A	A	B	B
実施例7	A	A	A	A	B	B
実施例8	A	A	A	A	A	A
比較例1	C	D				
比較例2	A	A	A	B	C	C
無処理網	D					

【0103】

比較例1および無処理網には、1～2ヶ月後には、フジツボやカサネカンザシをはじめとする多数の水棲汚損生物が付着した。比較例2は3ヶ月までは水棲汚損生物の付着が認められなかったものの、4ヶ月以後は次第に水棲汚損生物の付着が認められるようになった。一方、実施例5～8では、4ヶ月間浸海した網に貝類、管棲多毛類、およびその他の水棲汚損生物の付着が全く認められなかった。

【0104】

実施例 9 ～ 20

表 2 に示す塗料の配合組成に従って各成分を混合し、実施例 9 ～ 20 の水中防汚塗料を調製した。

【0105】

比較例 3 ～ 8

表 2 に示す塗料の配合組成に従って各成分を混合し、比較例 3 ～ 8 の水中防汚塗料を調製した。

【0106】

【表 2】

配合成分	成分名	塗 料 組 成 (重 量 %)																			比 較 例				
		実 施 例																							
		9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	3	4	5	6	7	8						
樹 脂	ビニル系樹脂	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30						
	塩素化ビニル	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10						
顔 料	亜鉛華	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10						
	ベンガラ	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5						
	コロイド状シリカ	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3						
	タルク	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10						
防汚性有効成分	実施例 1 合成シリコン	10	5																						
	実施例 2 合成シリコン			10	5	5																			
	実施例 3 合成シリコン						10	5	5																
	実施例 4 合成シリコン									10	5	5													
	PK*1													10	5	5									
	TPB-8*2																10	5	5						
有機溶剤	亜酸化銅		10			10							10					10							
	ロタン銅			10			10											10							
	キシレン	15	10	10	15	10	10	15	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10						
	MIBK*		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5						
	n-ブチルアルコール	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2						

*1: ビリジーン-トリフェニルボラン、*2: トリフェニルボラン-n-オクチルアミン、*3: メチルイソブチルケトン

【0107】

試験例 2

サンドブラスト処理鋼板に予め通常の防錆塗料を塗布しておき、その乾燥した塗膜の上から、実施例 9～20、比較例 3～8 の塗料を 2 回刷毛塗りして水中防汚塗料の乾燥塗料膜厚が約 100 μ m の試験板 (100 mm×300 mm) を作成した。この試験板を高知県宿毛市宿毛湾内において深さ約 1.5 m の海中に 12 ヶ月間浸漬し、その間 3 ヶ月毎に水棲汚損生物の付着状況を観察して、下記に示す水棲汚損生物の付着程度の評価基準により付着防止効果を判定した。結果を表 3 に示す。

【0108】

水棲汚損生物の付着程度評価基準

水棲汚損生物の付着なし	◎
水棲汚損生物の付着面積 10%未満	○
水棲汚損生物の付着面積 10～20%未満	△
水棲汚損生物の付着面積 20～30%未満	×
水棲汚損生物の付着面積 30%以上	××

【0109】

【表 3】

付 着 防 止 効 果

	3ヶ月	6ヶ月	9ヶ月	12ヶ月
実施例9	◎	◎	◎	◎
実施例10	◎	◎	◎	◎
実施例11	◎	◎	◎	◎
実施例12	◎	◎	◎	◎
実施例13	◎	◎	◎	◎
実施例14	◎	◎	◎	◎
実施例15	◎	◎	◎	◎
実施例16	◎	◎	◎	◎
実施例17	◎	◎	◎	◎
実施例18	◎	◎	◎	◎
実施例19	◎	◎	◎	◎
実施例20	◎	◎	◎	◎
比較例3	◎	◎	○	○
比較例4	△	×	×	×
比較例5	△	×	×	×
比較例6	◎	◎	○	○
比較例7	△	×	×	×
比較例8	△	×	×	×

【0110】

表3から明らかなように、比較例3～8の塗料を塗布された試験板は、浸漬3ヶ月目で既に付着防止効果の低下が見られる。一方、実施例9～20の塗料を塗布された試験板では、12ヶ月間浸海した後にも水棲汚損生物の付着面積は10%未満であった。

【0111】

【発明の効果】

本発明のトリフェニルボロン含有のビニルピリジン型ポリマーを含有する水棲汚損生物の付着による汚損防止剤、たとえば漁網防汚剤、水中防汚塗料（たとえば船底防汚塗料）を用いることによって、漁網や船底などに、ヒドロ虫、オベリ

アなどの腔腸動物、フジツボ、ムラサキイガイ、カキ、セルプラなどの貝類、および、カサネカンザシ、ヒトエカンザシ、ヤッコカンザシ、ウズマキゴカイなどの管棲多毛類、あるいはその他の水棲汚損生物の付着が極めて少なく優れた付着防止効果を有する。

また、本発明のポリマーは、有効成分のみならずバインダー（結着剤）としての機能を有し、他の防汚成分や塗料樹脂との混和性に優れ、環境に与える悪影響も少ない。

【図面の簡単な説明】

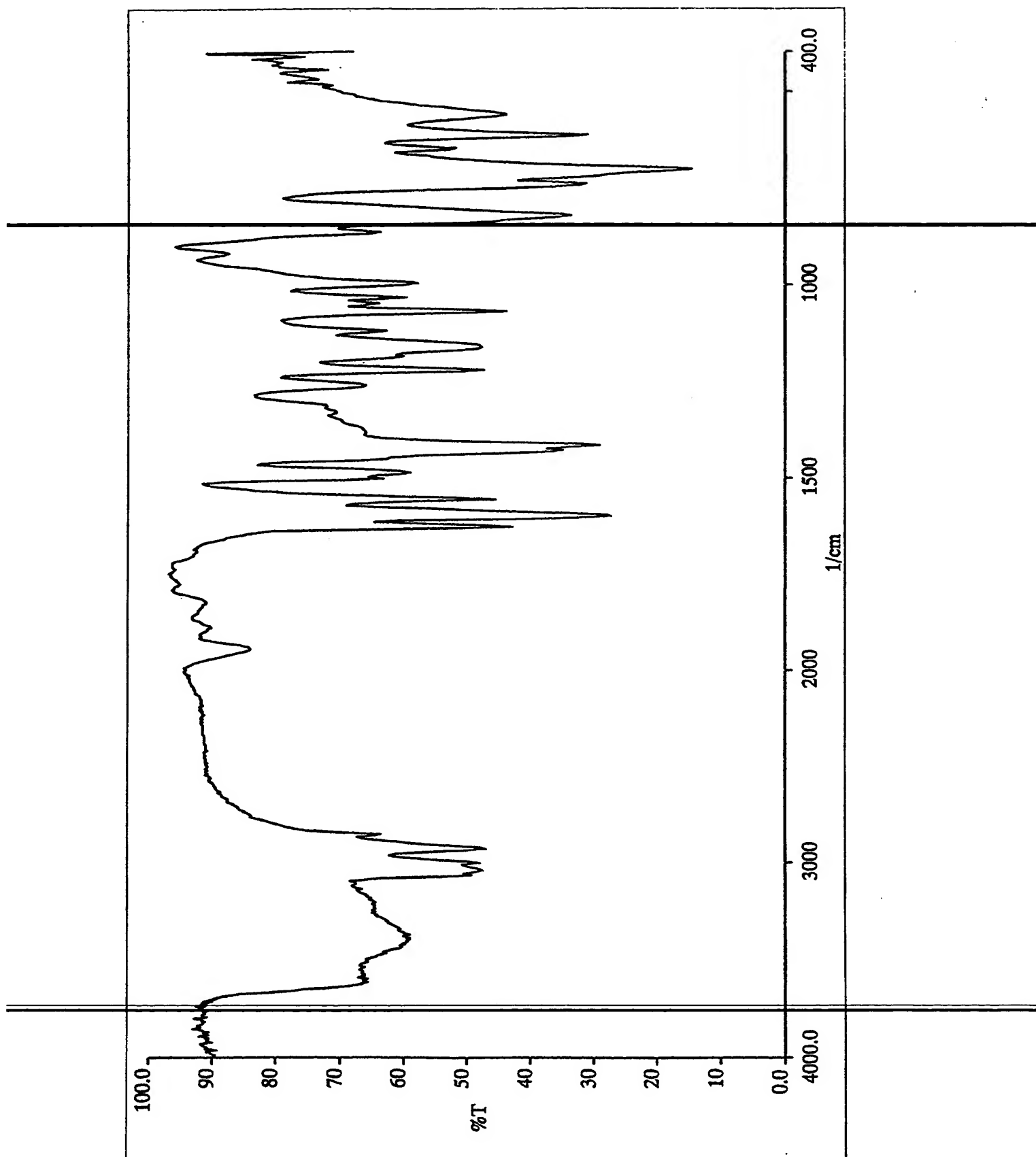
【図 1】 実施例 1 で得られたポリマーの I R（赤外線）スペクトルである

。

【書類名】

図面

【図 1】



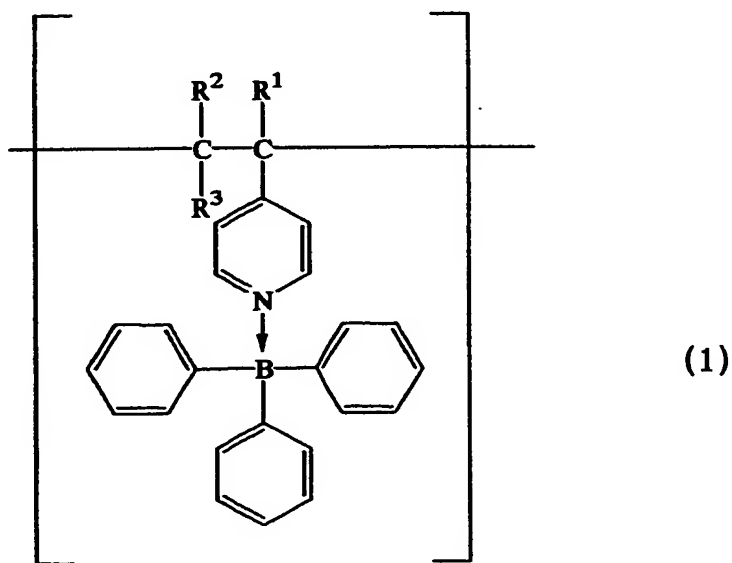
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 水棲汚損生物に対する付着防止効果に優れ、環境に与える悪影響が少なく、且つ他の水中防汚成分や塗料用樹脂との混和性にも優れる防汚成分、並びに当該防汚成分を含有する、漁網防汚剤、水中防汚塗料等の汚損防止剤を提供する。

【解決手段】 式(1)：

【化1】



($R^1 \sim R^3$ は水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。)で表される繰り返し単位を含むポリマー、並びに当該ポリマーを含有する水棲汚損生物の付着による汚損防止剤。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020464]

-
- | | |
|----------|---------------------|
| 1. 変更年月日 | 1996年 9月 5日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町二丁目6番9号 |
| 氏 名 | 吉富ファインケミカル株式会社 |
| 2. 変更年月日 | 2000年 4月 3日 |
| [変更理由] | 住所変更 |
| 住 所 | 大阪府大阪市中央区平野町二丁目4番9号 |
| 氏 名 | 吉富ファインケミカル株式会社 |
-

